

(43) 国際公開日
2006年5月26日 (26.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/054610 A1(51) 国際特許分類:
C30B 11/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021055

(22) 国際出願日: 2005年11月16日 (16.11.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-332067
2004年11月16日 (16.11.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 笹浦 正弘 (SASURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 香田 拓樹 (KOHDA, Hiroki) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 藤浦 和夫 (FUJIURA, Kazuo) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP).

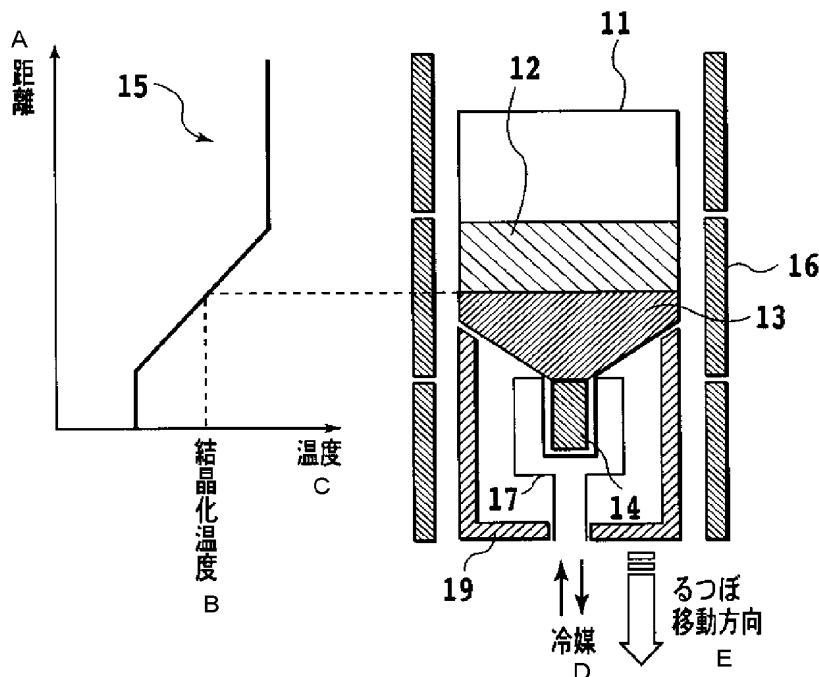
(74) 代理人: 谷 義一, 外 (TANI, Yoshikazu et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目6-2 O Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS FOR CRYSTAL PRODUCTION

(54) 発明の名称: 結晶製造装置



A... DISTANCE
B... CRYSTALLIZATION TEMPERATURE
C... TEMPERATURE
D... REFRIGERANT
E... CRUCIBLE MOVEMENT DIRECTION

(57) Abstract: A temperature distribution around seed crystals is locally controlled to grow high-quality crystals under optimal temperature conditions in a satisfactory yield. In the apparatus for crystal production, seed crystals (14) are disposed in a crucible (11) held in an oven and a raw material (12) packed in the crucible (11) is heated and liquefied. This raw material (12) is gradually cooled from a lower part toward an upper part thereof to thereby grow crystals. The apparatus is equipped with a temperature controller for locally cooling or heating a part around the seed crystals (14). The temperature controller controls temperatures with a cap (17) of a hollow structure attached to the outside of the crucible (11) and based on the regulation of the flow rate of a refrigerant flowing in the hollow part.

(57) 要約: 種子結晶近傍の温度分布を局所的に制御して、最適な温度条件により、高品質結晶を歩留まりよく成長させる。炉内に保持されたるつぼ(11)内に

種子結晶(14)を配置し、るつぼ(11)内に充填された原料(12)を加熱液化し、るつぼ(11)の

[続葉有]

WO 2006/054610 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

下方より上方に向かって、原料（12）を徐冷することにより結晶成長させる結晶製造装置において、種子結晶（14）の近傍を局所的に冷却または加熱する温度制御手段を備えた。温度制御手段は、るつぼ（11）の外側に取り付けられた中空構造のキャップ（17）と、中空部に流れる冷媒の流量調整により温度を制御する。

明 細 書

結晶製造装置

技術分野

- [0001] 本発明は、結晶製造装置に関し、より詳細には、垂直ブリッジマン法、垂直温度勾配凝固法において、高品質結晶を歩留まりよく成長させるための結晶製造装置に関する。

背景技術

- [0002] 従来、酸化物結晶材料の作製方法として、(1)成長容器の水平方向に温度勾配を与え、成長容器内の液化した原料を低温の種子結晶から結晶を固化する水平ブリッジマン法、(2)成長容器の垂直方向に温度勾配を与え、成長容器を移動させて、成長容器内の液化した原料を低温の種子結晶から結晶を固化する垂直ブリッジマン法、(3)成長容器を垂直に固定して温度勾配を変化させて、成長容器内の液化した原料を低温の種子結晶から結晶を固化する垂直温度勾配凝固法などが知られている(例えば、特許文献1参照)。
- [0003] 図1を参照して、従来の垂直ブリッジマン法による結晶の作製方法について説明する。るつぼ1内に種子結晶4と原料2を配置する。発熱体6により原料2を加熱液化させて液化原料2とする。発熱体6の加熱量を調整して、結晶製造炉内を温度分布5に保持する。るつぼ台7に設置されたるつぼ1を低温度側へ移動させることにより、液化原料2を冷却すると、結晶化温度に達した液化原料2は、種子結晶4と同じ結晶方位を有する結晶に成長し、成長結晶3となる。
- [0004] このとき、成長結晶3は、種子結晶4を核として成長するから、種子結晶4の結晶方位と同じ結晶方位を有する成長結晶3として成長させることができる。
- [0005] 成長結晶3の結晶品質は、成長初期の結晶品質が伝搬するから、種子付け過程で成長する結晶を高品質に保つ必要がある。結晶品質は、種子付け過程におけるにおける種子結晶4と液化原料2との界面(成長界面)の状態に支配されるので、結晶化温度付近の温度勾配が急であると、結晶は急成長し、種子結晶4の結晶構造と方位が円滑に継承されず、単結晶化が困難になる。また、成長結晶3には温度差によ

る熱応力が印可され、成長界面に表出している結晶格子が歪む。この歪みを緩和するよう新たな結晶が成長界面上で成長するため、欠陥の発生を増長する。

- [0006] しかしながら、垂直ブリッジマン法においては、成長界面の位置の制御を行うために、成長界面付近での温度勾配が必要である。結晶を単結晶化するために、成長界面で必要な温度勾配を、実験的に求められた結晶品質を維持できる最大温度勾配と、成長界面の位置を制御することができる最小温度勾配との間に設定して、結晶を製造している。この温度勾配は、InP結晶の場合、定径部で $8^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ と報告されている(例えば、特許文献2参照)。従来の方法では、成長界面付近の温度勾配は、原料を液化するための発熱体4の設定温度と、るつぼ1の位置とにより決定されており、局所的に温度分布を変えるような、より厳密な温度調整を行うことができなかった。
- [0007] また、垂直ブリッジマン法においては、成長界面がるつぼ壁と接しているため、るつぼ壁で雑晶が発生する。この雑晶により多結晶化が誘起され、結晶品質を劣化させる原因となる。この問題を回避するためには、るつぼ中心の成長界面が、るつぼ壁の成長界面より温度が低く、成長界面での結晶成長がるつぼ中心からるつぼ壁に向かって進行するようにすればよい。言い換えれば、等温度面に一致する成長界面を、るつぼの上方に向かって凸形状にすればよい。凸形状の成長界面は、種子結晶4から積極的に奪熱することによって実現することができる。
- [0008] また、るつぼ1内の種子結晶4の近傍は、定径部に比べて容積が小さく、熱雰囲気の影響を受け易く、温度が変動しやすい。過度の高温下では種子結晶が液化する恐れがある。一方、低温下または急峻過ぎる温度勾配下では多結晶化、熱歪による結晶欠陥が発生する恐れもある。
- [0009] 従来の方法に用いられている発熱体は、原料の液化と、定径部成長過程の温度勾配を制御することが主たる目的で、種子付け過程における種子結晶近傍の精密な温度勾配を制御できないという問題があった。特許文献2によると、InP結晶の場合、種子結晶付近の温度勾配は $60^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ と報告されている。この種子結晶付近の温度勾配は、るつぼ位置と原料を液化するための発熱体とにより、温度勾配を制御しているために、るつぼ位置の設置精度と発熱体の温度制御の精度に起因する温度ずれが生じて種子結晶を液化させないという要請から使用されている。しかしながら、上

述したように、結晶品質を向上する観点から言えば、定形部で使用している $8^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で、種子結晶部も成長することが望ましい。

[0010] 例えば、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 結晶のように、原料組成と結晶組成とが異なり、溶液から結晶を成長させる場合がある。この場合には、結晶化温度より 100°C 以上の十分高い温度で液化した原料を、十分に分解させるソーキング処理を行った後に、結晶を成長させる。ソーキング処理を行わずに結晶を成長させた場合、結晶品質の劣化、多結晶化が生ずる。従って、歩留まりを向上させるためには、予め液化した原料のソーキング処理を行い、結晶を成長させることが必要である。しかしながら、従来の方法では、種子結晶付近で実現できる温度勾配は、最大でも $70^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ であり、種子結晶直上でソーキング温度を実現すると、種子結晶が結晶化温度を超え、溶解してしまうという問題もあった。

[0011] 種子結晶付近の温度勾配を急峻にする方法として、ヒートシンクを用いる方法が知られている(例えば、特許文献3参照)。ヒートシンクの本来の目的は、上述したるつぼ壁からの雑晶の発生により、成長結晶が多結晶化することを防止するため、成長界面をるつぼの上方に向かって凸形状にすることである。ヒートシンクは、熱伝導率の高いカーボンを用いて、るつぼ径よりも大きい径のるつぼ台を作製し、るつぼ台の内側に冷却パイプを通して、種子結晶を冷却する。なお、ヒートシンクを用いる方法では、ヒートシンクとるつぼとの接触により、るつぼから過度の奪熱が起きないように、ヒートシンクとるつぼとの間に断熱材を備えている。ヒートシンクを用いて、種子結晶を冷却することにより、種子結晶付近の温度分布を急峻にすることができる。

[0012] しかしながら、熱容量の大きいるつぼ台から奪熱するために、種子結晶からの奪熱量が小さく、種子結晶付近の温度勾配は、 $200^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ までしか実現することができない。また、種子結晶付近の温度勾配を急峻にするために、冷却パイプに流す冷媒の量を増加すると、断熱材を通して、液化原料も冷却してしまうので、種子結晶のみを局所的に冷却することができない。従って、るつぼ位置の設置精度と発熱体の温度制御の精度に起因する温度ずれを是正することができないという問題があった。さらに、ヒートシンクを用いた場合、種子結晶の上下方向に過度の温度差が生じて、種子結晶に割れが発生するという問題もあった。

[0013] 特許文献1:特開昭59-107996号公報

特許文献2:米国特許第4404172号明細書、図3

特許文献3:米国特許第5342475号明細書

発明の開示

[0014] 本発明の目的は、種子結晶近傍の温度分布を局所的に制御して、最適な温度条件により、高品質結晶を留まりよく成長させる結晶製造装置を提供することにある。

[0015] このような目的を達成するために、炉内に保持されたるるつぼ内に種子結晶を配置し、るつぼ内に充填された原料を加熱液化し、るつぼの下方より上方に向かって、原料を徐冷することにより結晶成長させる結晶製造装置において、種子結晶の近傍を局所的に冷却または加熱する温度制御手段を備えた。

[0016] 温度制御手段は、種子結晶が配置されるるつぼの外側に取り付けられた中空構造のキャップと、中空部に流れる冷媒の流量調整を行う手段とを含む。温度制御手段は、種子結晶が配置されるるつぼの外側に取り付けられた螺旋型のパイプと、パイプに流れる冷媒の流量調整を行う手段とを含むこともできる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]従来の垂直ブリッジマン法による結晶の作製方法について説明するための図である。

[図2A]本発明の第1の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を説明するための図である。

[図2B]本発明の第1の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を説明するための図である。

[図3A]本発明の第2の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を説明するための図である。

[図3B]本発明の第2の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を説明するための図である。

[図4A]本発明の第3の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を説明するための図である。

[図4B]本発明の第3の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を説明するための図

である。

[図5A]本発明の第4の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を説明するための図である。

[図5B]本発明の第4の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を説明するための図である。

[図6]本発明の実施例1にかかる垂直ブリッジマン法による結晶製造装置の構成を示す図である。

[図7]実施例1の種子結晶近傍の温度分布の一例を示す図である。

[図8]実施例2の種子結晶近傍の温度分布の一例を示す図である。

[図9]本発明の実施例3にかかる垂直ブリッジマン法による結晶製造装置の構成を示す図である。

[図10A]実施例3にかかるマイクロヒータの一例を示す図である。

[図10B]実施例3にかかるマイクロヒータの一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、図面を参照しながら本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明の実施形態においては、発熱体による温度制御に加え、るつぼ内の種子結晶を局所的に冷却または加熱する温度制御を行う。このような温度制御により、種子結晶と原料溶液の成長界面に最適な温度分布実現して、高品質結晶の成長を容易にする。

[0019] 種子結晶を局所的に冷却または加熱する温度制御の方法について、以下に説明する。図2A、2Bに、本発明の第1の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を示す。図2Aに、キャップ型の冷却装置を示す。種子結晶14が配置されるるつぼ11の外側に、中空2重構造のキャップ17を取り付ける。図2Bに、パイプ型の冷却装置を示す。種子結晶14が配置されるるつぼ11の外側に、中空パイプ27を巻きつける。キャップ17またはパイプ27に冷媒を流して、種子結晶14近傍の局所温度分布を結晶成長に適した分布に制御する。キャップ17またはパイプ27は、種子結晶14が配置されるるつぼ11の外側に直接取り付けることにより、温度制御に対する速い応答が得られるようにし、かつ、種子結晶14の局所的な温度分布が調整できるようにする。温度の制御は、水、ガス等の冷媒の流量制御により行う。冷媒は、冷却器を通して温度制御

を行っても良い。キャップ17またはパイプ27に流れる冷媒は、温度勾配に応じて、種子結晶の下部から導入して上部へ排出することにより、種子結晶の上部よりも下部を冷やしたり、その逆を行うこともできる。

[0020] キャップ17またはパイプ27の材質は、PtまたはPtと同等の導電性、耐熱、耐腐食性を有する金属または導電性、耐熱、耐腐食性を有する酸化物とする。キャップ17またはパイプ27は、結晶成長時の雰囲気下において、るつぼと同等の耐久性を確保する。

[0021] 図3A、3Bに、本発明の第2の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を示す。キャップ17またはパイプ27を、例えば、上下2段に分割し、分割したそれぞれのキャップ17a、17bまたはパイプ27a、27bに独立に冷媒を流す。キャップ17またはパイプ27を複数の分割することにより、種子結晶14近傍の局所温度分布をより詳細に結晶成長に適した分布に制御することができる。

[0022] 図4A、4Bに、本発明の第3の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を示す。キャップ17またはパイプ27は、冷媒が流れる経路方向に沿って断面積が異なり、種子結晶14近傍の局所的な部分に応じて、脱熱に寄与する冷媒の容量を変える。流れる冷媒の流量を調整して、種子結晶14近傍の局所温度分布をより詳細に結晶成長に適した分布に制御することができる。

[0023] 図5A、5Bに、本発明の第4の実施形態にかかる種子結晶の冷却方法を示す。図2A、2Bに示した第1の実施形態のキャップ17またはパイプ27に加えて、種子結晶14が配置されるるつぼ11の外側に、抵抗加熱式または高周波加熱式のマイクロヒータ18を設置する。キャップ17またはパイプ27による冷却と、マイクロヒータ18による加熱とにより、種子結晶14近傍の局所温度分布をより詳細に結晶成長に適した分布に制御することができる。パイプ27の材質を金属とすることにより、パイプを直接通電できるヒータとして使用し、冷却・加熱の両方で温度制御を行うこともできる。種子結晶14が配置されるるつぼ11の外壁に、温度測定素子を設置し、種子結晶14の温度を常時測定し、冷媒の流量、マイクロヒータ18の加熱量によって種子結晶温度を制御しても良い。

[0024] 溶液から結晶を成長させる場合には、結晶化温度より100℃以上高い温度でソー

キング処理を行う必要がある。このとき、冷媒の流量を増大させることにより、種子結晶14近傍の局所温度分布の温度勾配を急にすることができる。実験的には、600℃/cmと従来値の10倍の温度勾配を実現することができる。この急峻な温度勾配により、ソーキング処理を行っても種子結晶14が結晶化温度を超えず、溶解しない状態を実現することができる。また、種子結晶14近傍の温度を、るつぼ11位置と原料を液化するための発熱体16の双方で制御するのではなく、種子結晶14近傍に配置した冷媒を流したキャップ17またはパイプ27、マイクロヒータ18により制御しているため、製造毎のるつぼ11位置の設置精度と、発熱体16の温度制御の精度に起因する温度ずれを補正することができる。

[0025] 本実施形態において作製する結晶の主成分は、周期率表Ia族とVb族の酸化物または炭酸塩から構成されており、Ia族はリチウム、カリウム、Vb族はニオブ、タンタルの少なくともいずれかを含む。または、周期率表Ia族とVb族の酸化物または炭酸塩から構成されており、Ia族はリチウム、カリウム、Vb族はニオブ、タンタルの少なくともいずれかを含み、添加不純物として周期律表IIa族の酸化物または炭酸塩の少なくとも1種類を含むこともできる。

[0026] 以下に本発明の実施例を具体的に説明する。なお、本実施例は一つの例示であって、本発明の精神を逸脱しない範囲で種々の変更あるいは改良を行ういうことは言うまでもない。

実施例 1

[0027] 図6に、本発明の実施例1にかかる垂直ブリッジマン法による結晶製造装置の構成を示す。 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 結晶を作製する場合について説明する。2インチ径のるつぼ11に、{100}方位の $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶14を配置する。ただし、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶14の組成を、 $\text{KTa}_{x'}\text{Nb}_{1-x'}\text{O}_3$ としたとき、 x' は成長させる $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ の x に対して大きく、溶解温度が高い組成を選択する。 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ の原料は、素原料である K_2CO_3 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 を所望の組成比となるよう秤量し、合計1kgをるつぼ11に充填する。

[0028] $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶14および原料12が充填されたるるつぼ11を発熱体16により昇温し、原料12を加熱溶解させて $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 原料溶液12とする。種子結晶14

が配置されるるつぼ11の外側には、図2Aに示した冷却装置であるキャップ17を直接取り付け、るつぼ台19に設置する。キャップ17の中空部に冷媒として水を流し、その流量を調整し、種子結晶14の近傍の温度分布を局所制御する。

[0029] ソーキング処理は、 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ の結晶化温度より100℃高い温度で10時間行う。この際、キャップ17に冷媒として水を流す。その流量は、あらかじめ実験的に求め、種子結晶14近傍で400℃/cmの温度勾配が実現できる流量とする。次に、発熱体16の発熱量を低下して、図6に示した炉内温度分布15を実現する。同時に、キャップ17に冷媒として流す水の流量を、あらかじめ実験的に求めた結晶を成長させる時の温度勾配5℃/cmが種子結晶14近傍の成長界面で実現できる流量に低減する。

[0030] 図7に、種子結晶近傍の温度分布の一例を示す。従来実現していた温度分布は、炉内温度分布15である。炉内温度分布18に示すように、種子結晶14が保持されている部分を局所的に冷却することで、種子結晶14近傍の温度勾配のみを50℃/cmとし、その他の炉内温度勾配を5℃/cmとする。結果として、種子結晶14のみを炉内温度分布15の温度勾配と同じにしなが、成長界面では結晶成長に最適な温度条件により種子付け過程を行う。

[0031] その後、るつぼ11を2mm/日の速度で下降させる。これによって、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 原料溶液12は、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶14を核として、温度の低いるつぼ11下部から結晶化し、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 結晶13が成長する。結晶成長終了後、発熱体16の発熱量を調整することにより、室温まで徐冷する。

[0032] 作製した $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 結晶13を取り出すと、結晶表面に四回対称の{100}面ファセット面が表出する。るつぼ壁から発生した雑晶は存在しない。従来、ソーキング処理を行うことで溶解していた種子結晶は、溶解せず種子付けに成功している。成長結晶には、クラックや欠陥が存在せず、高品質結晶を歩留まりよく育成することができる。また、種子結晶として、 KTaO_3 種子結晶を用いた場合にも、高品質結晶を歩留まりよく得ることができる。

[0033] 比較のために、特許文献3に記載されているヒートシンクを用いて、 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)結晶を作製した。上述したように、冷媒の流れるパイプと種子結晶の距離

が種子結晶径程度離れているために冷却効率が十分でなく、種子結晶付近の温度勾配は、 $200^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ までしか実現することができない。本発明にかかる実施例1と同様に、種子結晶付近の温度勾配を $400^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ にするために必要な冷媒の流量は、実施例1の5倍程度必要であり、実用的ではない。また、上述したように、種子結晶付近の温度勾配を急峻にするために、冷却パイプに流す冷媒の量を増加すると、ヒートシンク全体が冷却され、液化原料を冷却してしまうという問題も生じた。この問題に起因して、成長界面における成長速度を、精度よく制御することができず、成長速度の変動により生ずる組成変動縞が発生する。

- [0034] 実施例1によれば、冷却装置であるキャップ17を直接とりつけることにより、ソーキング処理においては、 $400^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以上の温度勾配を実現することができる。また、るつぼ台と冷却装置とが独立しているために、液化原料を冷却させることなく、温度ずれを制御することができる。さらに、種子付け過程においては、種子結晶14近傍の温度勾配のみを $50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ とし、その他の炉内温度勾配を $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ とし、局所温度分布をより詳細に結晶成長に適した分布に制御することもできる。

実施例 2

- [0035] 実施例2は、図6に示した実施例1にかかる垂直ブリッジマン法による結晶製造装置を用いて、 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 結晶を作製する。2インチ径のるつぼ11に、 $\{100\}$ 方位の $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶14を配置する。ただし、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶14の組成を、 $\text{KTa}_{x'}\text{Nb}_{1-x'}\text{O}_3$ としたとき、 x' は成長させる $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ の x に対して大きく、溶解温度が高い組成を選択する。 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ の原料は、素原料である K_2CO_3 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 を所望の組成比となるよう秤量し、合計1kgをるつぼ11に充填する。

- [0036] $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶14および原料12が充填されたるるつぼ11を発熱体16により昇温し、原料12を加熱溶解させて $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 原料溶液12とする。種子結晶14が配置されるるつぼ11の外側には、図3Aに示した冷却装置であるキャップ17a, 17bを直接取り付け、るつぼ台19に設置する。キャップ17a, 17bの中空部に冷媒として水を流し、その流量を独立に調整し、種子結晶14の近傍の温度分布を局所制御する。

- [0037] ソーキング処理は、 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ の結晶化温度より100℃高い温度で10時間行う。この際、キャップ17に冷媒として水を流す。その流量は、あらかじめ実験的に求め、種子結晶14近傍で400℃/cmの温度勾配が実現できる流量とする。キャップ17を上下2段に分割しているので、ソーキング処理時に実現できる種子結晶付近の最大温度勾配は、400℃/cmから600℃/cmに向上できる。
- [0038] 次に、発熱体16の発熱量を低下して、図6に示した炉内温度分布15を実現する。同時に、キャップ17に冷媒として流す水の流量を、あらかじめ実験的に求めた結晶を成長させる時の温度勾配5℃/cmが種子結晶14近傍の成長界面で実現できる流量に低減する。
- [0039] 図8に、種子結晶近傍の温度分布の一例を示す。従来実現していた温度分布は、炉内温度分布15である。炉内温度分布18に示すように、種子結晶14が保持されている部分を局所的に冷却することで、種子結晶14近傍の温度勾配を、下部で50℃/cm、上部で25℃/cmとし、その他の炉内温度勾配を5℃/cmとする。結果として、種子結晶14の下部のみを炉内温度分布15の温度勾配と同じにしながら、成長界面では結晶成長に最適な温度条件により種子付け過程を行う。
- [0040] その後、るつぼ11を2mm/日の速度で下降させる。これによって、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 原料溶液12は、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶14を核として、温度の低いるつぼ11下部から結晶化し、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 結晶13が成長する。結晶成長終了後、発熱体16の発熱量を調整することにより、室温まで徐冷する。
- [0041] 作製した $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 結晶13を取り出すと、結晶表面に四回対称の{100}面ファセット面が表出する。るつぼ壁から発生した雑晶は存在しない。従来、ソーキング処理を行うことで溶解していた種子結晶は溶解せず、種子付けに成功している。加えて、種子結晶の上下で温度勾配を変えることができるようになり、低い頻度ではあるが、過大な温度差により生ずる種子結晶のクラックの発生、およびクラックの成長結晶への伝搬が無くなり、歩留まりが向上した。成長結晶には、クラックや欠陥が存在せず、高品質結晶を歩留まりよく育成することができる。また、種子結晶として、 KTaO_3 種子結晶を用いた場合にも、高品質結晶を歩留まりよく得ることができる。
- [0042] 上述したように、特許文献3に記載されているヒートシンクを用いた方法と比較する

と、種子結晶付近の温度勾配は、従来200℃/cm程度であったが、実施例2によれば600℃/cm程度まで実現することができる。加えて、同じ400℃/cmの温度勾配を実現するのに必要な冷媒の流量は、本発明の7倍必要であった。実施例2と同様に、種子結晶付近の温度勾配を600℃/cmにするために必要な冷媒の流量は、実施例2の7倍程度必要であり、実用的ではない。

実施例 3

[0043] 図9に、本発明の実施例3にかかる垂直ブリッジマン法による結晶製造装置の構成を示す。 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 結晶を作製する場合について説明する。2インチ径のるつぼ21に、 $\{110\}$ 方位の $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶24を配置する。ただし、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶24の組成を、 $\text{KTa}_{x'}\text{Nb}_{1-x'}\text{O}_3$ としたとき、 x' は成長させる $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ の x に対して大きく、溶解温度が高い組成を選択する。 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ の原料は、素原料である K_2CO_3 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 を所望の組成比となるよう秤量し、合計1kgをるつぼ21に充填する。

[0044] $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶24および原料22が充填されたるるつぼ21を発熱体26により昇温し、原料22を加熱溶解させて $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 原料溶液22とする。種子結晶14が配置されるるつぼの外側には、図2Bに示した冷却装置であるパイプ27を直接巻きつけ、るつぼ台29に設置する。パイプ27に冷媒として水を流し、その流量と、マイクロヒータの通電加熱量を調整し、種子結晶24の近傍の温度分布を局所制御する。

[0045] 図10A、10Bに、実施例3にかかるマイクロヒータの一例を示す。マイクロヒータは、以下の要件を具備する必要がある。

(要件1) マイクロヒータの加熱領域の長さは、種子結晶の長さより短い。

(要件2) 好ましくは、マイクロヒータは、種子結晶の上端に近いところに配置して、成長界面での温度勾配の制御を可能とする。

(要件3) マイクロヒータの体積を小さくし、熱容量を小さくして、温度制御に対する速い応答が得られるようにする。

[0046] 実施例3では、以下の3つの方式のマイクロヒータを用いて、 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 結晶を作製する。

(方式A) 図3Bに示したように、Pt製のパイプ27を上下に二分割し、上部パイプ27

aに電圧を印可する機構を具備する。すなわち、上部パイプ27aは、抵抗加熱式Ptヒータとして機能する。

(方式B)内径が種子結晶に近接し、パイプ27と同様にコイル状に巻いた抵抗加熱式SiCヒータ31を具備する(図10A参照)。

(方式C)内径が種子結晶に近接し、高周波を効率よく印可できる断面形状を有したPt製の抵抗加熱板32と、高周波発生コイル33a、33bとを含む高周波加熱式Ptヒータを具備する(図10B参照)。

- [0047] ソーキング処理は、 $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ の結晶化温度より50℃高い温度で20時間行う。この際、パイプ27に冷媒として水を流す。マイクロヒータには通電しない。その流量は、あらかじめ実験的に求め、種子結晶近傍で250℃/cmの温度勾配が実現できる流量とする。次に、発熱体26の発熱量を調整して、図9に示した炉内温度分布25を実現する。同時に、パイプ27に冷媒として流す水の流量を、あらかじめ実験的に求めた結晶を成長させる時の温度勾配3℃/cmが種子結晶14近傍の成長界面で実現できる流量に低減する。このとき、同時に、方式A～Cのいずれかのマイクロヒータも通電加熱を開始する。
- [0048] パイプ27の冷媒の流量とマイクロヒータも通電量とを調整して、図8に示した温度分布を実現する。従来実現していた温度分布は、炉内温度分布15である。炉内温度分布18に示すように、種子結晶14が保持されている部分を局所的に冷却することで、種子結晶14近傍の温度勾配を、下部で40℃/cm、上部で20℃/cmとし、その他の炉内温度勾配を3℃/cmとする。結果として、種子結晶14の下部のみを炉内温度分布15の温度勾配と同じにしなが、成長界面では結晶成長に最適な温度条件により種子付け過程を行う。
- [0049] その後、るつぼ21を2mm/日の速度で下降させる。これによって、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 原料溶液22は、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 種子結晶24を核として、温度の低いるつぼ21下部から結晶化し、 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 結晶23が成長する。結晶成長終了後、発熱体26の発熱量を調整することにより、室温まで徐冷する。
- [0050] 作製した $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 結晶23を取り出すと、結晶表面に四回対称の{100}面ファセット面が表出する。るつぼ壁から発生した雑晶は存在しない。従来、ソーキング処

理を行うことで溶解していた種子結晶は溶解せず、種子付けに成功している。加えて、種子結晶の上下で温度勾配を変えることができるようになり、過大な温度差により生ずる種子結晶のクラックの発生、およびクラックの成長結晶への伝搬が無くなり、歩留まりが向上した。成長結晶には、クラックや欠陥が存在せず、高品質結晶を歩留まりよく育成することができる。また、種子結晶として、 KTaO_3 種子結晶を用いた場合にも、高品質結晶を歩留まりよく得ることができる。

[0051] 図6～10Bを用いて、本発明を垂直ブリッジマン法に適用した場合についての実施例を示したが、基本的な成長プロセスが同じである垂直温度勾配凝固法、さらには水平ブリッジマン法、水平温度勾配凝固法にも適用することができ、同等の効果を達成することができる。

請求の範囲

- [1] 炉内に保持されたるつぼ内に種子結晶を配置し、前記るつぼ内に充填された原料を加熱液化し、前記るつぼの下方より上方に向かって、前記原料を徐冷することにより結晶を成長させる結晶製造装置において、
前記種子結晶の近傍を局所的に冷却または加熱する温度制御手段を備えたことを特徴とする結晶製造装置。
- [2] 前記温度制御手段は、前記種子結晶が配置される前記るつぼの外側に取り付けられた中空構造のキャップと、中空部に流れる冷媒の流量調整を行う手段とを含むことを特徴とする請求項1に記載の結晶製造装置。
- [3] 前記キャップは、複数のキャップに分割され、
前記温度制御手段は、前記複数のキャップの各々の中空部に流れる冷媒の流量調整を独立に行う手段を含むことを特徴とする請求項2に記載の結晶製造装置。
- [4] 前記キャップは、前記冷媒が流れる経路方向に沿って断面積が異なることを特徴とする請求項2または3に記載の結晶製造装置。
- [5] 前記温度制御手段は、前記キャップにヒータを内包し、前記冷媒の流量調整とともにヒータへの通電制御を行う手段を含むことを特徴とする請求項2、3または4に記載の結晶製造装置。
- [6] 前記キャップの材質は、PtおよびPtと同等の導電性、耐熱、耐腐食性を有する金属および導電性、耐熱、耐腐食性を有する酸化物のいずれかであることを特徴とする請求項2ないし5のいずれかに記載の結晶製造装置。
- [7] 前記温度制御手段は、前記種子結晶が配置される前記るつぼの外側に取り付けられた螺旋型のパイプと、該パイプに流れる冷媒の流量調整を行う手段とを含むことを特徴とする請求項1に記載の結晶製造装置。
- [8] 前記温度制御手段は、前記パイプに流れる冷媒を、前記種子結晶の下部から導入して上部へ排出し、前記冷媒の流量調整を行うことを特徴とする請求項7に記載の結晶製造装置。
- [9] 前記パイプは、複数のパイプに分割され、
前記温度制御手段は、前記複数のパイプの各々に流れる冷媒の流量調整を独立

に行う手段を含むことを特徴とする請求項7または8に記載の結晶製造装置。

[10] 前記パイプは、前記冷媒が流れる経路方向に沿って断面積が異なることを特徴とする請求項7、8または9に記載の結晶製造装置。

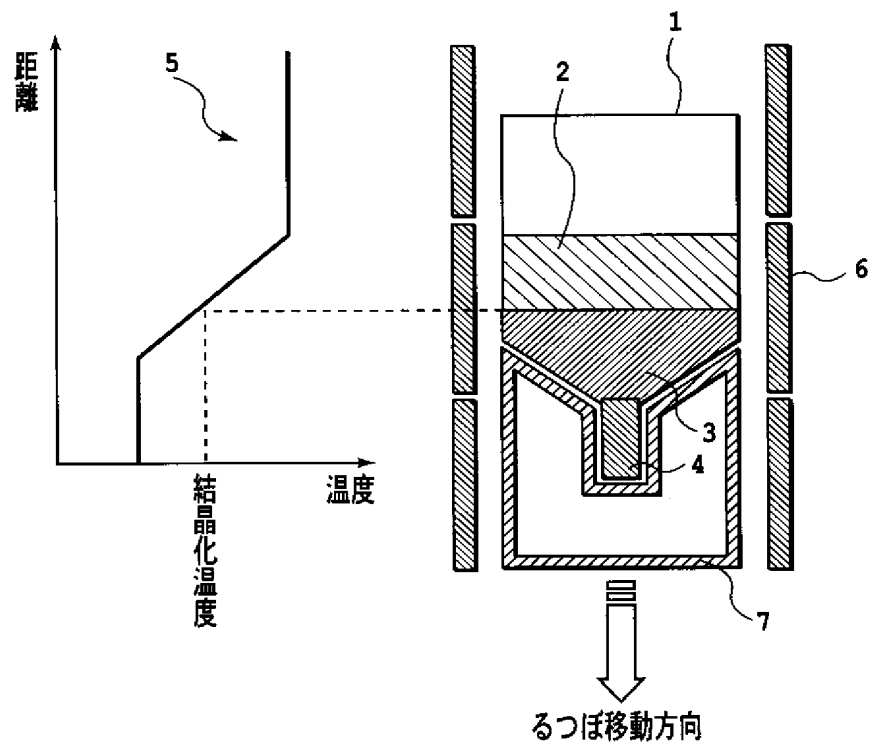
[11] 前記温度制御手段は、前記パイプにヒータを内包し、前記冷媒の流量調整とともにヒータへの通電制御を行う手段を含むことを特徴とする請求項7ないし10のいずれかに記載の結晶製造装置。

[12] 前記パイプの材質は、PtおよびPtと同等の導電性、耐熱、耐腐食性を有する金属および導電性、耐熱、耐腐食性を有する酸化物のいずれかであることを特徴とする請求項7ないし11のいずれかに記載の結晶製造装置。

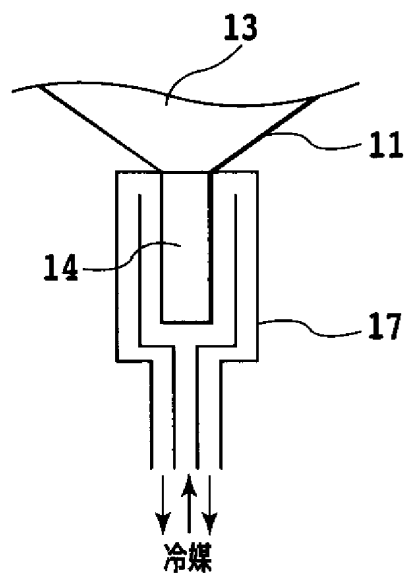
[13] 前記結晶の主成分は、周期率表Ia族とVb族の酸化物または炭酸塩から構成されており、Ia族はリチウム、カリウム、Vb族はニオブ、タンタルの少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項1ないし12のいずれかに記載の結晶製造装置。

[14] 前記結晶の主成分は、周期率表Ia族とVb族の酸化物または炭酸塩から構成されており、Ia族はリチウム、カリウム、Vb族はニオブ、タンタルの少なくともいずれかを含み、添加不純物として周期律表IIa族の酸化物または炭酸塩の少なくとも1種類を含むことを特徴とする請求項1ないし12のいずれかに記載の結晶製造装置。

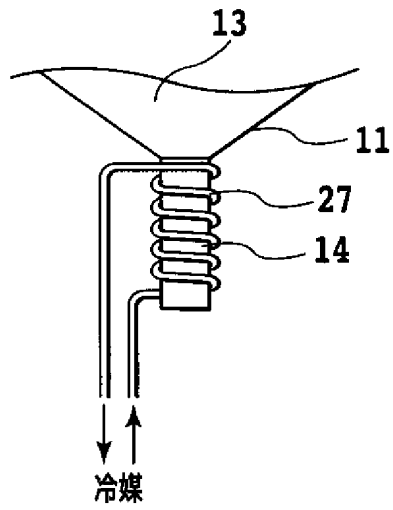
[図1]



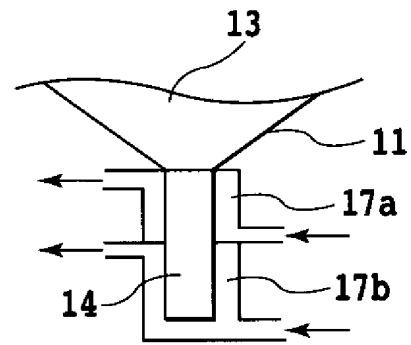
[図2A]



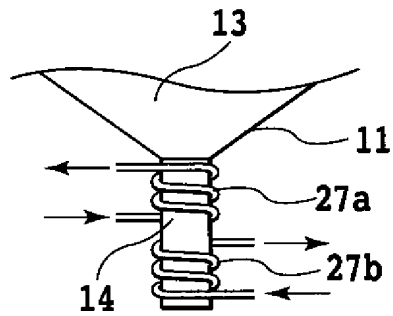
[図2B]



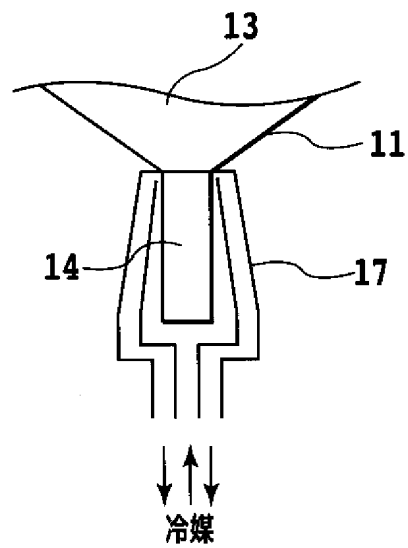
[図3A]



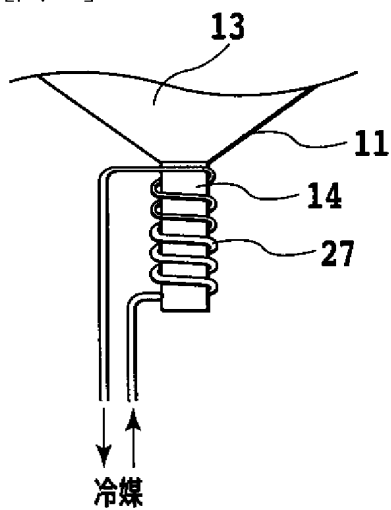
[図3B]



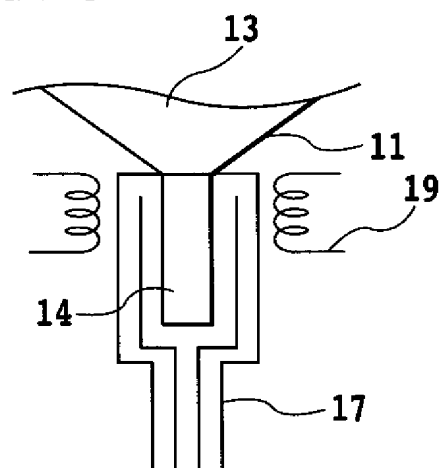
[図4A]



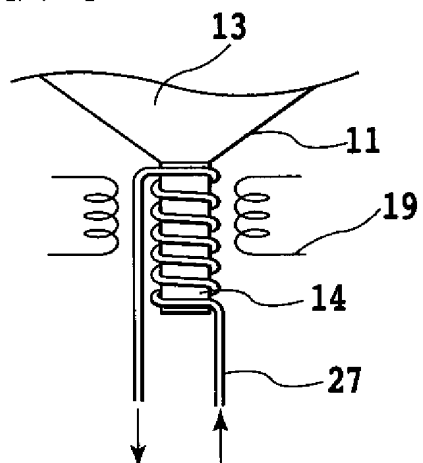
[図4B]



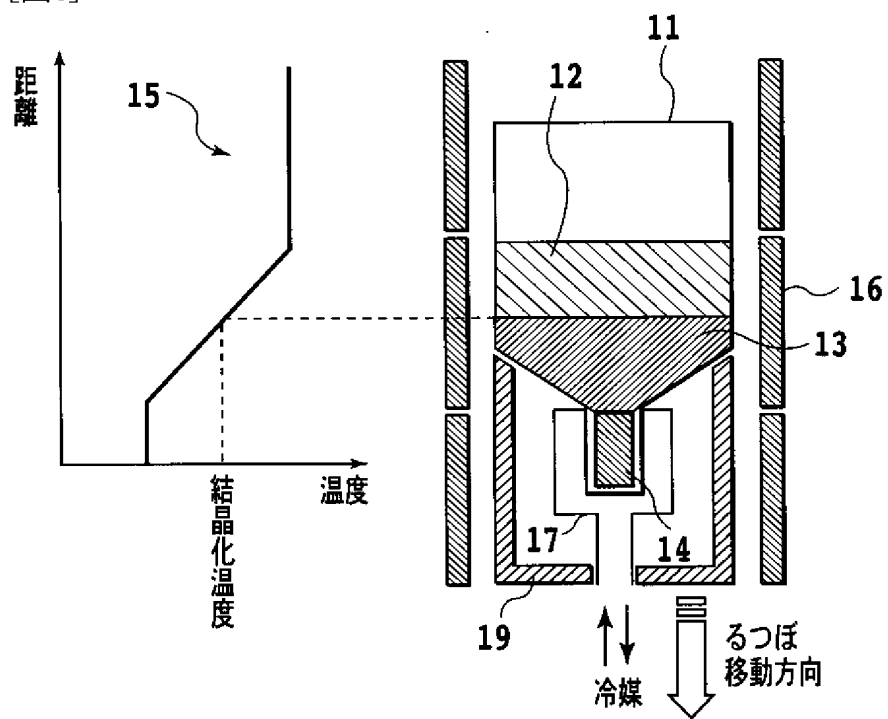
[図5A]



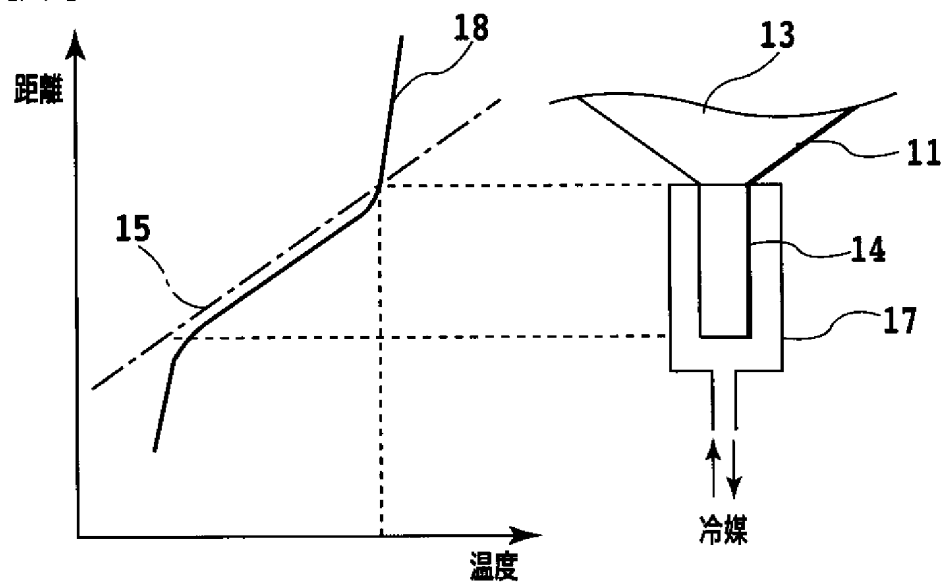
[図5B]



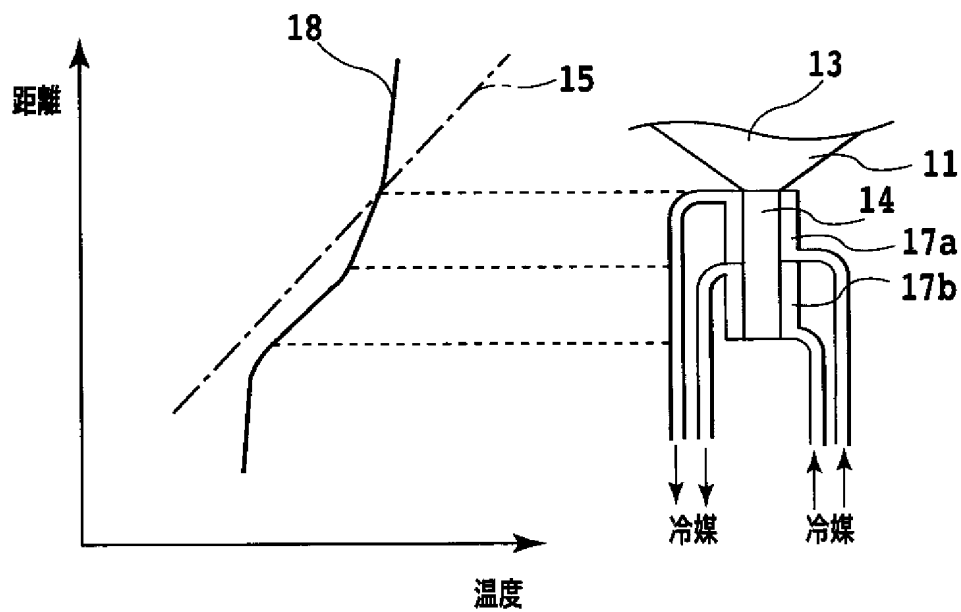
[図6]



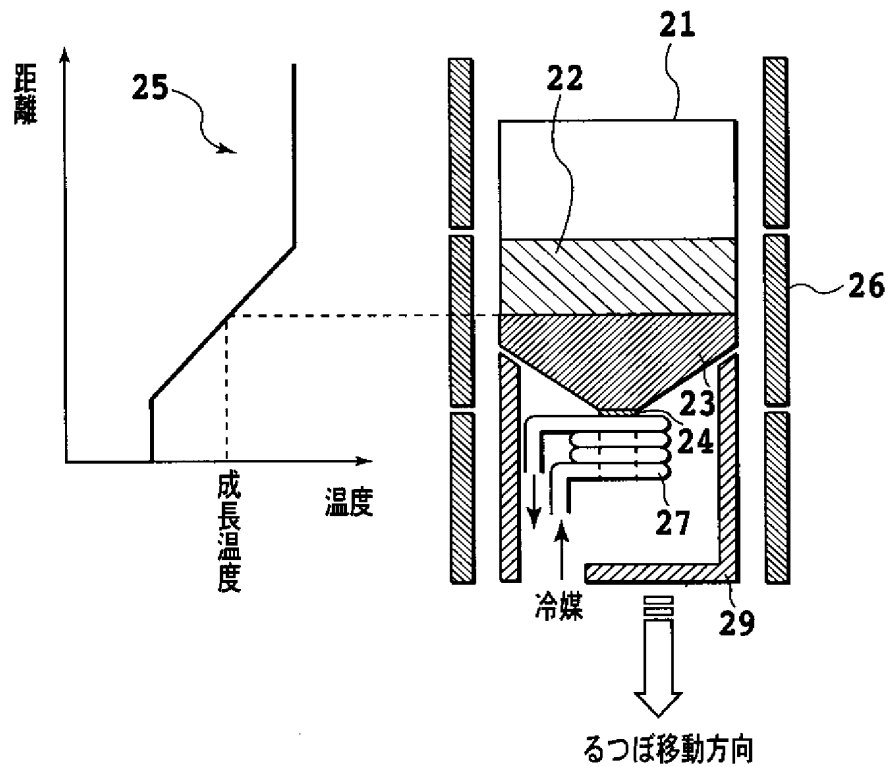
[図7]



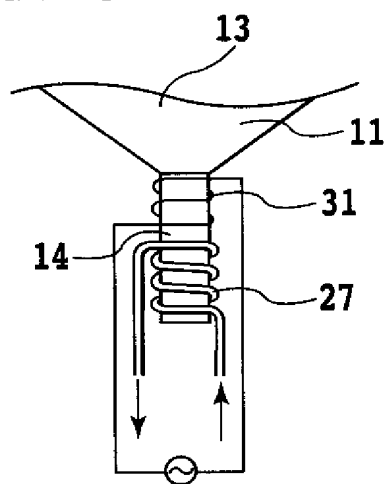
[図8]



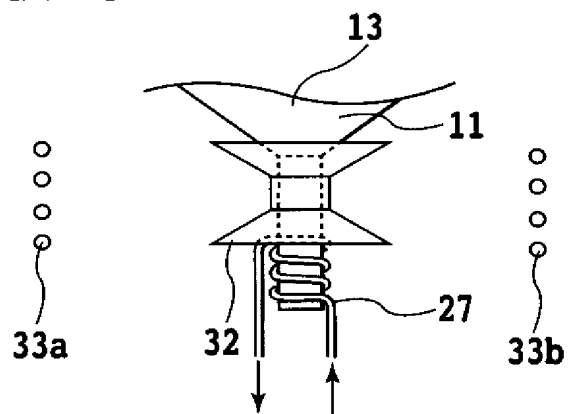
[図9]



[図10A]



[図10B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B11/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 5-024965 A (Hitachi Cable, Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), Claims; Par. Nos. [0017], [0018]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1, 2, 7, 8 6, 12-14 3-5, 9-11
X A	JP 5-194073 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 03 August, 1993 (03.08.93), Fig. 1 & EP 0517251 A1 & US 5342475 A	1 2-14
X	JP 6-247787 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 06 September, 1994 (06.09.94), Fig. 1 (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 January, 2006 (05.01.06)

Date of mailing of the international search report

17 January, 2006 (17.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-095889 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 14 June, 1982 (14.06.82), Fig. 2 (Family: none)	1
Y	JP 59-107996 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 22 June, 1984 (22.06.84), Examples (Family: none)	6, 12-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B11/00(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 5-024965 A(日立電線株式会社), 1993.02.02, 【特許請求の範囲】、【0017】、【0018】、【図1】、【図2】(ファミリーなし)	1,2,7,8 6,12-14 3-5,9-11
X A	JP 5-194073 A(古河電気工業株式会社), 1993.08.03, 【図1】 & EP 0517251 A1 & US 5342475 A	1 2-14
X	JP 6-247787 A(古河電気工業株式会社), 1994.09.06, 【図1】 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.2006

国際調査報告の発送日

17.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4G

3551

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 57-095889 A(科学技術庁無機材質研究所長), 1982.06.14, 【第2図】(ファミリーなし)	1
Y	JP 59-107996 A(科学技術庁無機材質研究所長), 1984.06.22, 【実施例】(ファミリーなし)	6,12-14